

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS À BASE DE POLIÓIS VEGETAIS
FOSFORADOS**

Melissa Heinen

Tese de Doutorado
Porto Alegre, junho de 2018.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS À BASE DE POLIÓIS VEGETAIS
FOSFORADOS**

Melissa Heinen

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold e co-orientação da Prof^a. Dr^a. Emilse Maria Agostini Martini, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
2018

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Lisete e Valmor, que nunca mediram esforços para minha formação e da minha irmã Marluce. O incentivo, compreensão e apoio incondicional nunca nos faltaram, apesar das muitas dificuldades.

À minha prima Tatiana, sem o incentivo dela, não teria pensado em buscar minha qualificação profissional. A toda minha família que acreditou mais em mim que eu mesma.

Aos professores Cesar e Emilse, pelo aprendizado, incentivo, paciência, disponibilidade, amizade, pela orientação e idealização deste trabalho.

À Natália Vogt Kich e a Camila Brambilla, bolsistas de iniciação científica, pela colaboração na parte prática deste trabalho. Camis, obrigada por toda ajuda, amizade e também pelo apoio moral, por me fazer acreditar que tudo daria certo.

Ao Prof. Douglas, obrigada pelo auxílio nas questões referentes ao laboratório, aos ensinamentos e pela amizade.

Aos colegas do laboratório K215, sobretudo ao João Henrique pela ajuda nos testes e tratamento de dados eletroquímicos. Às colegas e amigas Janaína, Grasiela, Gisele, Natália, Vanessa, Tatiane, Letícia e Laura, que nossos encontros extra Ufrgs durem o pós Ufrgs por muitos anos; aos colegas da síntese, em especial ao João Paulo (nosso piadista); obrigada pelo apoio, amizade e ótimo convívio.

À Fabiana, sempre solícita nas análises de GPC.

Ao meu marido Joel, que esteve ao meu lado nos bons e maus momentos durante a elaboração deste trabalho, pelo apoio, incentivo, paciência e carinho demonstrados.

À Capes e ao CNPq pela bolsa e fomento para realização deste trabalho.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Heinen, M.; Silva, R. C.; Moura, J. H. L.; Gerbase, A. E.; Martini, E. A.; Petzhold, C. L.; Phosphorylated vegetable polyols: synthesis, characterization and new applications, FBPOL, 4th French Brazilian Meeting on Polymers; Florianópolis-SC; 2014.

Heinen, M.; Petzhold, C. L.; Moura, J. H. L.; Gerbase, A. E.; Martini, E. A.; Polióis Vegetais: Matéria-Prima Versátil para Preparação de Polímeros; 13^o Congresso Brasileiro de Polímeros; Natal-RN; 2015.

Silva, R. C.; Heinen, M.; Martini, E. A.; Petzhold, C. L.; Poliol fosforado como inibidor de corrosão do aço de carbono em soluções de glioxal e fluidos salinos; 6^o Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 9^o Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel; Natal-RN; 2016.

Heinen, M.; Kich, N. V.; Petzhold, C. L.; Resinas Epoxídicas Fosfonadas obtidas a partir de Óleos Vegetais; 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros; Águas de Lindóia-SP; 2017.

Silva, R. C.; Heinen, M.; Lorenzi, G. A.; Martini, E. A.; Petzhold, C. L.; Vegetable polyol phosphate as corrosion inhibitor of carbon steel in packer fluid solutions. *Ionics* **2017**, 23, 1569–1578.

Brambilla, C.; Heinen, M.; Martini, E. A.; Petzhold, C. L.; Anticorrosive coatings based on phosphonated epoxy resin from renewable sources; FBPOL²⁰¹⁸, 5th French Brazilian Meeting on Polymers; Florianópolis-SC; 2018.

Moura, J. H. L.; Heinen, M.; Silva, R. C.; Martini, E. A.; Petzhold, C. L. Reinforcing Anticorrosive Properties of Biobased Organic Coatings Through Chemical Funcionalization with Amino and Aromatic Groups. Accepted for publication in *Progress in Organic Coatings* (2018).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS.....	17
2.2 RESINAS PU's.....	19
2.2.1 Revestimentos Poliuretânicos de Fonte Renovável.....	25
2.3 REVESTIMENTOS EPÓXI.....	28
2.3.1 Revestimentos Epóxi de Fonte Renovável.....	32
3 PARTE EXPERIMENTAL	36
3.1 REAGENTES	36
3.1.1 Síntese dos Polióis Fosfatados.....	36
3.1.1.1 Reações do Óleo de Soja Epoxidado (OSE) com Ácido Fosfórico– Método A e Método B.....	36
3.1.2 Síntese dos Poliepóxidos Fosfonados.....	37
3.1.2.1 Epoxidação do Óleo de Linhaça (OLE) – Método A e Método B.....	37
3.1.2.2 Reações do OSE e OLE com Trifenilfosfito.....	37
3.1.3 Preparação das Resinas PU's.....	37
3.1.4 Preparação das Resinas Epóxi.....	37
3.2 SÍNTESE DOS POLIÓIS E POLIEPÓXIDOS FOSFORADOS.....	38
3.2.1 Síntese dos Polióis Fosfatados.....	38
3.2.2 Síntese dos Poliepóxidos Fosfonados.....	39
3.2.2.1 Epoxidação do Óleo de Linhaça (OLE).....	39
3.2.2.2 Reação dos Óleos Epoxidados com Trifenilfosfito.....	41
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÓIS E POLIEPÓXIDOS FOSFORADOS..	42
3.3.1 Ressonância Magnética Nuclear.....	42
3.3.1.1 Cálculo do Grau de Epoxidação (%).....	43
3.3.2 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	43
3.3.3 Índice de Acidez.....	44
3.3.4 Índice de Hidroxilas.....	45
3.3.5 Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma com Acoplamento indutivo (ICP-OES).....	46
3.4 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS.....	46
3.4.1 Preparação das Resinas Epoxídicas Preliminares.....	46
3.4.2 Preparação das Resinas Epóxi Fosfonadas.....	47
3.4.3 Preparação das Resinas PU.....	48
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS ANTICORROSIVAS.....	48
3.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
3.5.2 Análise Dinâmico-mecânica (DMA).....	49
3.5.3 Análise de ângulo de Contato.....	49
3.6 AVALIAÇÃO DAS RESINAS ANTICORROSIVAS.....	49
3.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÓIS E POLIEPÓXIDOS FOSFORADOS.....	51
4.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN- ¹ H.....	53
4.1.1.1 Síntese dos Polióis Fosfatados.....	53
4.1.1.2 Síntese dos Poliepóxidos Fosfonados.....	55

4.1.1.2.1 Epoxidação do OLE.....	56
4.1.1.2.2 Reação dos Óleos Epoxidados com Trifenilfosfite.....	57
4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo - RMN de ³¹ P.....	61
4.1.3 Cromatografia por Exclusão de Tamanho – SEC.....	63
4.1.4 Índice de Acidez, Índice de Hidroxilas e Teor de Fósforo.....	66
4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS ANTICORROSIVAS.....	67
4.2.1 Preparação das Resinas Epoxídicas.....	68
4.2.1.1 Parâmetros termodinâmicos da reação de cura.....	68
4.2.1.2 Análise Dinâmico-mecânica – DMA.....	71
4.2.1.3 Ângulo de Contato.....	73
4.2.2 Preparação das Resinas Poliuretânicas.....	75
4.2.2.1 Análise Dinâmico-mecânica – DMA.....	76
4.2.2.2 Ângulo de Contato.....	77
4.3 AVALIAÇÃO DAS RESINAS ANTICORROSIVAS.....	78
4.3.1 Análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE.....	78
4.3.1.1 Avaliação das Resinas Epóxi.....	78
4.3.1.1.1 Resinas epóxi obtidas a partir da reação do óleo de soja epoxidado (Ep- OSE): anidrido maleico (AM) x anidrido ftálico (AF).....	78
4.3.1.1.2 Resinas epóxi obtidas a partir da reação do óleo de linhaça epoxidado (Ep-OLE): anidrido maleico (AM) x anidrido ftálico (AF).....	99
4.3.1.2 Avaliação das Resinas Poliuretanais.....	114
5 CONCLUSÕES.....	119
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120
ANEXOS.....	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação genérica de obtenção de um poliuretano.....	19
Figura 2. Exemplos de isocianatos geralmente empregados na preparação de poliuretanas.....	20
Figura 3. Estruturas de ressonância do isocianato.....	20
Figura 4. Reações primárias e secundárias dos isocianatos com diferentes reagentes.....	22
Figura 5. Formação da microcápsula de poliureia	24
Figura 6. Número de artigos publicados com o termo “renewable source polyurethane coatings” por ano.....	25
Figura 7. Síntese dos polióis a partir dos óleos vegetais.....	26
Figura 8. Reações de obtenção dos revestimentos PU.....	27
Figura 9. Posição dos grupos epóxi – a) internos, b) terminais e c) estruturas cíclicas.....	28
Figura 10. Reação de obtenção do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).....	28
Figura 11. Exemplo da estrutura química de um triglicerídeo de origem vegetal.	29
Figura 12. Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi/anidrido/amina terciária.....	31
Figura 13. Número de artigos publicados com o termo “renewable source epoxy coatings” por ano.....	32
Figura 14. Rota sintética do monômero epóxi hidroxifosfato (PGHEP).....	34
Figura 15. Estrutura dos ésteres fosfato e resina epóxi E-44.....	35
Figura 16. Espectro de RMN de ^1H do OSE de partida.....	44
Figura 17. Placas de aço recobertas com as resinas epóxi Ep-OSE+AM, Ep-OSE/OSETF+AM e Ep-OSETF+AM.....	50
Figura 18. Vista frontal e lateral da célula eletrolítica utilizada no teste de corrosão.....	51
Figura 19. Reação de formação dos ésteres fosfato.....	52
Figura 20. Reação de abertura de anel epóxido com trietilfosfito.....	52
Figura 21. Espectros de RMN de ^1H do OSE e dos OSEP1 e 2.....	54
Figura 22. Sobreposição dos espectros de RMN de ^1H do OL e OLE3.....	57
Figura 23. Reação de abertura dos epóxidos do OSE com trifetilfosfito	57
Figura 24. Sobreposição dos espectros de RMN de ^1H do OSE e OSETF9.....	60
Figura 25. Sobreposição dos espectros de RMN de ^{31}P do H_3PO_4 e OSEP1 utilizando capilar de H_3PO_4 (85%) como referência.....	62
Figura 26. Espectro de RMN de ^{31}P do OSETF12 contendo capilar de H_3PO_4 (85%) como referência.....	62
Figura 27. Cromatogramas do OSE e OSEP1.....	63
Figura 28. Cromatogramas do OSE e OSETF12 e 14.....	64
Figura 29. Cromatogramas do OL, OLE5 e 7.....	64
Figura 30. Cromatogramas do OLE5 e OLETF11.....	65
Figura 31. Cromatogramas do OLE7 e OLETF16.....	65

Figura 32. Caracterizações adicionais dos polióis e poliepóxidos fosforados.....	68
Figura 33. Estrutura molecular da resina epóxi fosfonada reagida com anidrido maleico.....	69
Figura 34. Estrutura molecular da resina epóxi fosfonada reagida com anidrido ftálico.....	69
Figura 35. Termogramas de DSC (2º aquecimento) das resinas epóxi fosfonadas (10 °C/min).....	70
Figura 36. Curva de DMA para a resina epóxi Ep-OSE + AM.....	72
Figura 37. Determinação da molhabilidade de acordo com o ângulo de contato..	73
Figura 38. Estrutura molecular da resina PU fosfonada.....	76
Figura 39. Curva de DMA para a resina PU-OM.....	77
Figura 40. Curva de DMA para a resina PU-OSETF12.....	77
Figura 41. Diagramas de Nyquist (41a, 41b e 41c) e de Bode (41d) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE e Ep-OSETF14, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.....	79-81
Figura 42. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE, Ep-OSETF14 e Ep-OSE/OSETF14, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	82-3
Figura 43. Fotos das resinas epóxi Ep-OSE, Ep-OSETF14 e Ep-OSE/OSETF14, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	83
Figura 44. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE (a) e Ep-OSETF14 (b), obtidas a partir de anidrido maleico (AM), no 7º de imersão em NaCl 3,5% (m/m) e no PCA, e os respectivos circuito equivalentes.....	87
Figura 45. Diagramas de Nyquist (45a, 45b e 45c) e de Bode (45d) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE e Ep-OSETF14, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.....	91-3
Figura 46. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE e Ep-OSETF14, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	94-5
Figura 47. Fotos das resinas epóxi Ep-OSE e Ep-OSETF14, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	96
Figura 48. Diagramas de Bode para resinas epóxi OSE, funcionalizadas e não funcionalizadas com trifetilfosfito, obtidos no PCA, após 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%. Influência do anidrido maleico ou ftálico.....	96
Figura 49. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE (a) e Ep-OSETF14 (b), obtidas a partir de anidrido ftálico (AF), no 7º de imersão em NaCl 3,5% (m/m) e no PCA, e os respectivos circuito equivalentes.....	98

Figura 50. Diagramas de Nyquist (50a, 50b e 50c) e de Bode (50d) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.....	100-2
Figura 51. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	103-4
Figura 52. Fotos das resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	104
Figura 53. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE (a) e Ep-OLETF16 (b), obtidas a partir de anidrido maleico (AM), no 7º de imersão em NaCl 3,5% (m/m) e no PCA, e os respectivos circuito equivalentes.....	105
Figura 54. Diagramas de Nyquist (54a, 54b e 54c) e de Bode (54d) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.....	106-9
Figura 55. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	110-1
Figura 56. Fotos das resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	111
Figura 57. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE (a) e Ep-OLETF16 (b), obtidas a partir de anidrido ftálico (AF), no 7º de imersão em NaCl 3,5% (m/m) e no PCA, e os respectivos circuito equivalentes.....	112
Figura 58. Diagramas de Nyquist (58a e 58b) e de Bode (58c) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas poliuretanas PU-OM, PU-OLETF11, PU-OSETF12 e PU-OSEP1 no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.....	115-6
Figura 59. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas poliuretanas PU-OM, PU-OLETF11, PU-OSETF12 e PU-OSEP1, com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	117-8

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições reacionais das reações do OSE com H_3PO_4	38
Tabela 2. Condições reacionais das reações do H_3PO_4 com OSE.....	39
Tabela 3. Condições reacionais das reações de epoxidação do OL.....	40
Tabela 4. Condições reacionais das reações OSE e OLE com trifenilfosfito.....	41
Tabela 5. Condições reacionais das reações OSE e OLE com trifenilfosfito.....	42
Tabela 6. Formulação da preparação das resinas epóxi fosfonadas.....	47
Tabela 7. Formulação das resinas epóxi a partir de OSE.....	47
Tabela 8. Formulação das resinas epóxi a partir de OLE.....	47
Tabela 9. Formulação das resinas PU.....	48
Tabela 10. Composição do aço 1020 (balanço em ferro).....	49
Tabela 11. Valores das espessuras das resinas epóxi com OSE e OLE.....	50
Tabela 12. Valores da espessura das resinas PU.....	50
Tabela 13. Condições reacionais de abertura do anel epóxido com trifenilfosfito - Método A.....	58
Tabela 14. Condições reacionais de abertura do anel do OSE com trifenilfosfito – Método A.....	59
Tabela 15. Condições reacionais de abertura do anel epóxido com trifenilfosfito – Método B.....	61
Tabela 16. Índice de Acidez, Índice de hidroxilas e teor de fósforo dos polióis fosforados.....	66
Tabela 17. Parâmetros termodinâmicos das reações de cura das resinas epóxi fosfonadas.....	70
Tabela 18. Valores de Tg's para as resinas epóxi.....	73
Tabela 19. Valores de ângulo de contato para as resinas epóxi com OSE e OLE.....	74
Tabela 20. Valores de Tg's para as resinas PU.....	76
Tabela 21. Valores do ângulo de contato para as resinas PU.....	78
Tabela 22. Parâmetros de EIE obtidos por simulação para o aço AISI 1020 revestido com diferentes resinas após 7 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% (m/m).....	90

ABREVIATURAS

AM – Anidrido maleico
AF – Anidrido ftálico
ARO - N,N'-dimetilanilina
CH – Anidrido hexahidroftálico
CO₂ - Dióxido de carbono
C_T - capacitância total
DABCO – 1,4- diazobiciclo[2,2,2]octano
DBTL - Dibutil-dilaurato de estanho
DDS - Anidrido dodecenilsuccínico
DGEBA - Diglicidil éter de bisfenol A
DMA - Análise dinâmico-mecânica
DSC – (Differential scanning calorimetry) = calorimétrica exploratória diferencial
E_a – Energia de ativação
ECS - Eletrodo de referência de calomelano saturado
EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
HDI - (Hexamethylene diisocyanate) = diisocianato de hexametileno
HMDI - (4,4'-diciclo-hexyl-methylene diisocyanate) = diisocianato de 4,4'-diciclo-hexil-metileno
IA - Índice de Acidez
ICP-OES - Espectrometria de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo
IOH – Índice de hidroxilas
IPDI - (Isophorone diisocyanate) = diisocianato de isoforona
IV – Infravermelho
MDI - (Diphenylmethane diisocyanate) = diisocianato de difenilmetano
MOP - Fosfato de metacriloxi-etila
NDI – Naftaleno diisocianato
NTMP - Ácido nitrilo trimetileno fosfônico
OL – Óleo de linhaça
OLE – Óleo de linhaça epoxidado
OLETF – Óleo de linhaça epoxidado modificado com trifenilfosfito
OM – Óleo de mamona
OSE - Óleo de soja epoxidado
OSEP - Óleo de soja epoxidado modificado com ácido fosfórico
OSETF – Óleo de soja epoxidado modificado com trifenilfosfito
PAMAM – Poliamida de geração zero
PCA - Potencial de Circuito Aberto
PGHEP - Epóxi hidroxifosfato
PU - Poliuretano ou poliuretano
RMN - Ressonância magnética nuclear
R_T - resistência total
SEC – (Size-exclusion chromatography) = cromatografia por exclusão de tamanho
SUC – Anidrido succínico
TBAB - Brometo de tetra-n-butilamônio
TDI - (Toluene diisocyanate) = diisocianato de tolueno
TDP – Fosfato de tridecila
TEA – Trietilamina
T_g - Temperatura de transição vítrea
UV – Luz ultravioleta

RESUMO

A utilização de revestimentos orgânicos é uma das técnicas mais empregadas na proteção contra corrosão. Polióis vegetais fosforados foram sintetizados e utilizados na preparação de resinas epoxídicas e poliuretânicas e avaliados quanto ao seu potencial como revestimento anticorrosivo em substituição às resinas de origem petroquímica. Estes polióis foram obtidos pela reação de abertura de anel de óleos de soja (OSE) e linhaça (OLE) epoxidados com ácido fosfórico e trifenilfosfito, resultando respectivamente em polióis fosfatados e fosfonados. Os produtos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e ^{31}P), cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), índices de hidroxilas e acidez e teor de fósforo.

As resinas epóxi e PU fosforadas e não fosforadas foram caracterizadas por ângulo de contato e análise dinâmico-mecânica (DMA) e, posteriormente, utilizadas no recobrimento do aço 1020. Após a cura dos filmes, os corpos de prova foram submetidos a testes de corrosão, sendo submersos em solução salina, simulando as condições da água do mar. As propriedades anticorrosivas dos filmes ao longo do período de imersão foram avaliadas através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Pelos testes eletroquímicos foi observado que a resina epóxi oriunda de OLE funcionalizada com trifenilfosfito e anidrido maleico e a resina de OLE não funcionalizada com anidrido ftálico apresentaram maiores resistências e menores capacitâncias. Para a resina poliuretânica, a melhor eficiência anticorrosiva foi demonstrada pela resina produzida com óleo não fosforado. Esses revestimentos mostraram-se eficientes na proteção do aço 1020 contra a corrosão.

ABSTRACT

Organic coating is one of the most commonly used techniques in corrosion protection. Phosphorylated vegetable polyols were synthesized and used in the preparation of epoxy and polyurethane resins and their potential as anti-corrosion coatings were evaluated. Polyols were obtained by opening-ring reaction of soybean (OSE) and linseed (OLE) epoxidized oils with phosphoric acid and triphenylphosphite, resulting respectively in phosphatated and phosphonated polyols. The products were characterized by nuclear magnetic resonance (^1H and ^{31}P NMR), size exclusion chromatography (SEC), hydroxyl and acidity indexes and phosphorus content.

Modified and unmodified epoxy and PU resins were firstly characterized by water contact angle and dynamic-mechanical analysis (DMA). Further these resins were applied on 1020 steel plates and, after curing of the films, the test specimens were submitted to corrosion tests, being submerged in saline solution, simulating sea water conditions. The anticorrosive properties of the films during the immersion period were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. By electrochemical tests it was observed that the epoxy resins derived from OLE functionalized with triphenylphosphite and maleic anhydride and not functionalized with phthalic anhydride showed higher resistances and lower capacitances, this was also observed for the polyurethane resin produced with unmodified oil. These coatings were effective in protecting the steel against corrosion.

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo natural e todos os processos naturais tendem a um estado de menor energia. Assim, por exemplo, o ferro e o aço possuem uma tendência natural de reagir com outros elementos químicos, como o oxigênio e a água, formando óxidos de ferro hidratados (ferrugem) que são similares à composição química do minério de ferro original¹.

A corrosão possui um custo global anual de 2,5 trilhões de dólares. Entretanto, implementando sistemas de prevenção à corrosão, este custo pode ser reduzido de 15 a 35%, ou seja, de 375 a 875 bilhões de dólares². No Brasil, o custo com a corrosão do ferro e suas ligas foi de 236 bilhões de reais em 2015 e o impacto é maior nas áreas litorâneas³, afetando a sociedade tanto no setor econômico como no social. No setor econômico são necessárias a troca de equipamentos corroídos, a manutenção corretiva e preventiva pela pintura, contaminação de produtos na indústria alimentícia, de bebidas e farmacêutica devido a utilização de equipamentos e utensílios corroídos, entre outros. Já no setor social e ambiental devem ser considerados: a exaustão dos recursos naturais, a perda metálica (que inclui os elementos de liga presentes no aço, cujas reservas são limitadas), problemas de saúde e poluição causados pelo vazamento de produtos tóxicos, ou o próprio produto de corrosão que pode causar a contaminação da água, do solo e do ar, incêndios e até explosões⁴. São comuns relatos sobre falhas causadas pela corrosão de pontes, edifícios, aeronaves, automóveis e gasodutos⁵. Fatores que causam a corrosão incluem a reatividade do metal, presença de impurezas, ar, umidade, temperatura e radiação, entre outros⁶.

Alguns dos métodos de proteção mais utilizados no controle da corrosão envolvem a utilização de revestimentos. Estes podem ser metálicos, inorgânicos e orgânicos⁷.

Os revestimentos metálicos compreendem dois tipos de proteção: pela criação de uma barreira entre a liga metálica e o meio corrosivo ou pela proteção catódica. Como exemplos de revestimento que oferece proteção catódica ao ferro ou aço carbono podem ser citados o zinco e o cádmio. Para a proteção por barreira (anódica) do aço são utilizados o cobre, níquel, chumbo e prata⁷.

Os revestimentos inorgânicos são constituídos de compostos que são depositados diretamente na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Neste tipo de

proteção os compostos mais empregados são: vidros, porcelanas, cimentos, óxidos (Al_2O_3 , BeO , Cr_2O_3 , ZrO_2 e ThO_2), carbetos (TiC e B_4C), nitretos (AlN e BN), boretos (ZrB_2 e TiB_2) e silicetos (NbSi_2 , WSi_2 e MoSi_2)⁷.

Nos revestimentos orgânicos, sua principal função é isolar o metal do meio corrosivo pela formação de uma barreira física, podendo inclusive conter inibidores de corrosão¹. A aplicação de tintas ou sistemas de pintura é a técnica de proteção anticorrosiva mais empregada. O avanço tecnológico das tintas ocorreu no século passado pelo desenvolvimento de novos polímeros (resinas), tais como resinas alquídicas, vinílicas, acrílicas, borrachas cloradas, silicone, epóxi e poliuretanas⁷. Esses revestimentos possuem alta resistência à condutividade iônica, resultando em boas propriedades de barreira, retardando a difusão de espécies químicas para a superfície do metal⁸.

As resinas epóxi são eficazes nos sistemas de proteção contra corrosão por apresentarem excelente resistência química, forte adesão ao substrato, boas propriedades de isolamento elétrico⁸ e facilidade de cura⁹.

Resinas poliuretânicas termofixas (PU) fornecem boa resistência à tensão-deformação, resistência à abrasão em solução salina, ácida, alcalina e resistência a solventes⁵.

A preocupação com impactos ambientais, a necessidade de diminuir a emissão de substâncias orgânicas voláteis e tóxicas, a escassez do petróleo e a consequente redução na utilização de compostos petroquímicos levaram ao desenvolvimento de resinas epóxi e PU a partir de fontes renováveis.

Revestimentos orgânicos anticorrosivos com resinas epóxi e PU durante contato prolongado com ambientes corrosivos acabam absorvendo água e esta inevitavelmente penetra no revestimento levando à redução contínua do efeito barreira e, consequentemente, na perda de proteção contra corrosão. Para retardar este processo diferentes materiais e metodologias vêm sendo pesquisadas e entre estes, o mais simples é a incorporação de pigmentos anticorrosivos na matriz do revestimento orgânico. Também podem ser citados os revestimentos poliméricos com alta densidade de reticulação diminuindo a absorção e difusão de água. Além disso, matrizes poliméricas podem ser modificadas quimicamente pela incorporação de grupos funcionais hidrofóbicos. Compostos de flúor, silício e fósforo, são exemplos de materiais que podem ser incorporados em polímeros fornecendo hidrofobicidade¹⁰. A adesão do revestimento ao substrato metálico é outro ponto importante na proteção anticorrosiva.

Esta pode ser melhorada através da incorporação de compostos contendo pares de elétrons não ligantes, elétrons π de ligações triplas ou duplas conjugadas ou pares de elétrons livres de heteroátomos, os quais promovem interações eletrostáticas e ou ligações químicas na interface revestimento/metal.

A introdução de compostos de fósforo em revestimentos anticorrosivos são potencialmente promotores do aumento da reticulação, hidrofobicidade e adesão. Fosfatos (C-O(PO)(OH)_2) e fosfonatos [C-PO(OH)_2 ou C-PO(OR)_2] podem conter hidroxilas que reagirão com isocianatos fornecendo o aumento da reticulação no material. Também podem conter grupos aromáticos, por exemplo, podendo aumentar a hidrofobicidade e a adesão do revestimento ao metal.

Levando em consideração a potencialidade de polióis contendo fósforo, esta pesquisa tem por objetivo verificar a eficácia de polióis fosfatados e fosfonados em revestimentos anticorrosivos, utilizando-os na preparação de resinas epoxídicas e PU's, sendo que na literatura não foram encontrados trabalhos que utilizem polióis fosfatados e fosfonados de fonte renovável na preparação destas resinas.

Para atingir estes objetivos, poliepóxidos e polióis de fonte renovável contendo fósforo foram sintetizados pela reação de abertura de anel de óleos vegetais epoxidados (soja e linhaça) com ácido fosfórico e trifenilfosfito. Os polióis fosforados foram utilizados na preparação de resinas epoxídicas e PU's e avaliados quanto ao seu potencial como revestimentos anticorrosivos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS

A utilização de revestimentos é o método mais adequado e eficiente para proteger superfícies metálicas contra a corrosão. No processo de inibição da corrosão, os revestimentos devem oferecer uma barreira física efetiva dificultando o acesso de espécies agressivas à superfície do metal¹¹.

A proteção do metal ocorre primeiramente por dois mecanismos: por uma barreira física que isola o substrato do ambiente corrosivo e pela utilização de materiais reativos, como pigmentos ou inibidores, que interagem com o filme polimérico, inibindo a corrosão^{5, 12}.

Os revestimentos anticorrosivos de barreira têm elevada importância na proteção contra a corrosão. Variações nas propriedades físicas e químicas dos diferentes tipos de metais e ligas fazem com que a proteção fornecida pelo revestimento seja dependente do tipo de metal onde é aplicado e do ambiente no qual é exposto⁷.

Os revestimentos devem atender aos seguintes requisitos: ter longa duração, ser de fácil aplicação, ser ecologicamente correto, com boa relação custo-benefício e alto desempenho⁷.

Os revestimentos anticorrosivos são expostos a diferentes ambientes, que variam de imersão constante na água e enterramento no solo à exposição atmosférica onde estão sujeitos à poluição e radiação ultravioleta. Os revestimentos podem ainda estar expostos a produtos químicos e ação de bactérias⁵.

Inicialmente, imaginou-se que os revestimentos de barreira atuassem somente como uma barreira à água e ao oxigênio do ambiente. Entretanto, estudos indicam que o mecanismo de proteção de barreira depende da impermeabilidade iônica do revestimento, garantindo que a umidade na interface substrato-revestimento tenha uma resistência iônica muito alta. Assim, a condutividade da solução eletrolítica no substrato é tão baixa que a transferência da corrente de corrosão entre o ânodo e cátodo é minimizada⁵. Um sistema de revestimento anticorrosivo geralmente consiste em múltiplas camadas de diferentes materiais com propriedades específicas. Para ambientes marinhos altamente corrosivos, o revestimento consiste em um *primer*, um ou vários revestimentos intermediários e um revestimento de acabamento. A função do *primer* é

proteger o substrato da corrosão e garantir uma boa adesão. Zinco metálico ou pigmentos inibidores são frequentemente empregados em *primers*. A função do revestimento intermediário é definir a espessura do material e dificultar o transporte de espécies agressivas para a superfície do substrato, garantindo uma boa aderência entre o *primer* e o revestimento de acabamento. Este último fica exposto ao ambiente externo e deve fornecer resistência aos agentes químicos, água, intempéries e ao desgaste, alta resistência à radiação ultravioleta e fornecer à superfície, a cor e o brilho desejados^{5, 6}.

Além da composição do revestimento, que consiste em veículo, pigmentos, solventes, cargas e aditivos, o desempenho e a durabilidade dos revestimentos anticorrosivos dependem de vários parâmetros, como o tipo de substrato, o pré-tratamento do substrato, a cura, a espessura do revestimento, a aderência entre o revestimento e o substrato, bem como fatores ambientais. Para ser eficaz, um revestimento anticorrosivo deve possuir durabilidade, adesão ao substrato, flexibilidade adequada e resistência para suportar solicitações mecânicas⁵.

A adesão é um fenômeno interfacial que ocorre quando duas superfícies se aproximam para formar uma interface por ação de forças físicas e químicas. Uma adesão adequada dos revestimentos anticorrosivos ao substrato é essencial para um sistema anticorrosivo. A adesão inadequada promoverá falhas no revestimento, expondo o metal ao meio corrosivo e causando a corrosão. Em revestimentos orgânicos aplicados a substratos metálicos, dois tipos de adesão são frequentemente descritos na literatura^{5, 13}.

- Adesão mecânica (grandes áreas de superfície com muitos pontos de interação), onde o revestimento penetra nos sulcos da superfície promovendo a ancoragem mecânica no substrato. Este tipo de adesão ocorre principalmente em superfícies metálicas rugosas^{5, 13}.
- Adesão química, onde as ligações químicas na interface metal/revestimento podem ser divididas em três grupos: a) Ligações primárias, que consistem em ligações covalentes ou iônicas com a energia da ligação variando de 40 a 400 kJ/mol; b) Ligações secundárias, que incluem forças de dispersão, interações entre dipolos e forças de Van der Waals com energia típica entre 4 e 8 kJ/mol e c) Ligações de hidrogênio, com energia de ligação de 8 a 35 kJ/mol⁵.

Além das propriedades físicas e químicas do revestimento e da superfície do substrato, o sistema pode conter defeitos como bolhas, fissuras, contaminantes e

resíduos de solvente que influenciarão no transporte de espécies agressivas, permeando o revestimento, atingindo a interface revestimento-substrato favorecendo o processo de degradação⁵.

Sistemas poliméricos como poliamidas, resinas epóxi, copolímeros acrílicos e PU's são empregados com a finalidade de evitar a corrosão de superfícies metálicas. Dentre estes, os revestimentos PU's e as resinas epóxi têm se destacado por suas propriedades preservativas, eficiência de aplicação e adequação a reparos¹⁴.

2.2 RESINAS PU's

Os poliuretanos compreendem uma classe de polímeros bastante versátil, que são utilizados em diversas aplicações. Abrangem desde elastômeros, fibras e espumas a adesivos e revestimentos de superfície. Além disso, alguns tipos de poliuretano são biocompatíveis podendo ser utilizados em implantes¹⁵.

Os poliuretanos são sintetizados por uma reação de poliadição em etapas, a partir de polióis (OH) e isocianatos (NCO) (Figura 1), ambos com funcionalidade igual ou superior a dois^{7, 18}. Quando a funcionalidade de um ou ambos os reagentes é maior do que dois, são obtidos poliuretanos ramificados ou reticulados¹⁵.

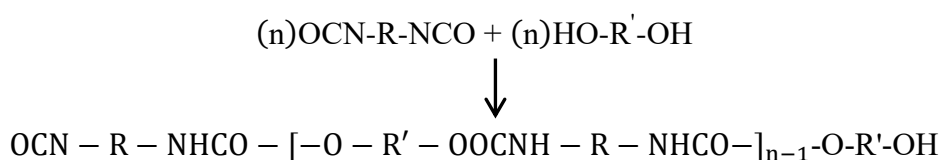


Figura 1. Reação genérica de obtenção de um poliuretano¹⁵.

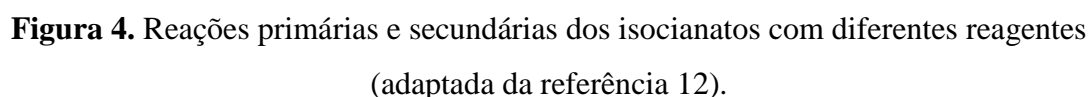
Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos¹⁵ ou policíclicos¹² contendo dois ou mais grupos-NCO por molécula. Exemplos de alguns isocianatos comuns são: o tolueno diisocianato (TDI), o 4,4"- difenilmetano diisocianato (MDI), 1,5 – naftaleno diisocianato (NDI), 1,6 – hexametileno diisocianato (HDI), isoforona diisocianato (IPDI) e o dicitclohexilmetano diisocianato (HMDI), entre outros. As estruturas moleculares desses isocianatos são mostradas na Figura 2¹⁶.

formar produtos de adição e a polimerização dos isocianatos, ou seja, reação de auto adição¹².

Isocianatos reagem com compostos contendo hidroxilas formando uretanos (as) (a) e com aminas formando ureia (b). Em álcoois primários e secundários, a reação não catalisada ocorre rapidamente entre 50–100 °C, enquanto álcoois terciários e fenóis reagem mais lentamente. As aminas primárias e secundárias alifáticas e as aminas primárias aromáticas reagem rapidamente com o isocianato entre 0–25 °C para formar substâncias contendo ureia. Da mesma forma, a água reage com o isocianato e forma inicialmente um ácido carbâmico instável, que se decompõe produzindo uma amina (c) e liberando CO₂. A amina é um reagente nucleofílico que também reage com o isocianato para produzir ligação ureia (d). A disponibilidade de pares de elétrons livres no átomo de nitrogênio do grupo ureia permite posterior reação com uma molécula de isocianato formando biureto (e). Similarmente, os isocianatos reagem com uretanos produzindo alofanatos (f) (Figura 4)¹².

As reações secundárias levam à formação de alofanatos e biuretos influenciadas por condições reacionais, tais como, temperatura, umidade e tipo de isocianato utilizado. A auto adição de isocianatos resulta em anéis uretidiona (dímero, g) e isocianurato (trímero, h) ou carbodiimida (j) que liberam dióxido de carbono (CO₂) durante essa reação em temperaturas altas. Quando isocianatos reagem com ácidos carboxílicos, a ligação CO-O do anidrido misto é rompida, formando grupos amida (i). Essas reações secundárias levam à formação de materiais reticulados¹².

O componente polioli das PU's pode ser um poliéter polifuncional (por exemplo, polietileno glicol, polipropileno glicol, politetrametileno glicol), polióis poliéster (policaprolactona glicol), acrílico e policarbonato, óleo de mamona ou uma mistura destes. Uma ampla variedade de polímeros ramificados ou reticulados podem ser formados pelo ajuste da funcionalidade do reagente contendo hidroxilas ou isocianato. Polióis simples como etileno glicol, 1,4–butanodiol e 1,6-hexanodiol são reagentes de baixa massa molar¹⁵. Estes resultam em polímeros duros e rígidos devido à alta concentração de grupos uretano. Por outro lado, o uso de polióis de alta massa molar produzem cadeias poliméricas com menor número de grupos uretanos e cadeias alquila mais flexíveis. Polióis de cadeia longa e baixa funcionalidade (1,8 – 3,0) produzem PU's elastoméricos macios enquanto que polióis de cadeia curta e de funcionalidade alta (maior que 3) originam um produto reticulado e mais rígido¹².



Os revestimentos PU's (ou tintas) são filmes poliméricos e são aplicados em diferentes superfícies como, madeira, metais, reboco, concreto, plástico, couro, entre outros¹⁵. Por muitos anos as tintas foram utilizadas somente por motivos estéticos e decorativos, no entanto, devido às condições climáticas severas, o aspecto de proteção anticorrosiva e o aumento de vida útil desses materiais ganharam importância⁶.

22

superfície ou selantes. Os revestimentos de superfície são formados por cadeias de alta massa molar, podendo ou não ser reticulados e formar um filme contínuo sobre o substrato. Os selantes, por serem de massa molar menor, não formam filmes de textura apreciável na superfície do substrato, tendo como função sua proteção¹⁵.

A formação do filme (isto é, a transição de um produto líquido para um revestimento sólido) pode ocorrer de três maneiras: por evaporação do solvente, por uma reação química ou por uma combinação de ambos. A secagem física do revestimento depende da evaporação do solvente, enquanto que os revestimentos curados quimicamente são formados pela reação de uma resina e um agente de reticulação (agente de cura). Revestimentos anticorrosivos curados quimicamente a temperatura ambiente dependem de processos químicos como a cura oxidativa, onde os revestimentos absorvem e reagem com o oxigênio do ar na presença de um catalisador. Já os sistemas de dois componentes dependem do poliálcool e do agente de cura, geralmente na presença de catalisadores e vários tipos de solventes⁵.

Souto e colaboradores investigaram a corrosão de placas de aço carbono e aço galvanizado revestidas por filmes poliuretânicos, através da imersão dos corpos de prova em solução aquosa de 0,5 M de NaCl. Medidas de EIE, adesão “*pull-off*” e micro dureza foram realizados. O revestimento investigado foi um sistema de dois componentes, formado por uma resina acrílica curada e uma poliuretana alifática comercial. As análises de impedância mostraram que somente após 250 dias foi observado um declínio mais acentuado das propriedades do filme devido a falhas estruturais, sendo que a proteção oferecida ao aço carbono foi mais eficiente do que ao aço galvanizado. Os testes de adesão também apontaram melhores resultados tendo o aço carbono como substrato. No caso do aço galvanizado, a força adesiva entre o metal e o revestimento foi menor devido à camada de zinco neste metal, que dificultou a interação das moléculas do polímero com o metal¹⁷.

Angel-López e colaboradores investigaram as propriedades mecânicas e eletroquímicas de revestimentos poliuretânicos híbridos orgânico-inorgânico em aço carbono comercial. Para isto óxidos mistos ($\text{ZrO}_2\text{:SiO}_2$) de diferentes razões molares (25:75, 50:50, 75:25) foram sinterizados e incorporados em uma matriz polimérica em diferentes teores, 2, 4 e 6%. A morfologia e as propriedades topográficas e mecânicas foram avaliadas. As amostras foram analisadas por EIE após 226 dias de imersão em solução de NaCl 3%. Uma dispersão adequada e homogeneidade foram conseguidas quando 2% das nanopartículas sinterizadas foram mecanicamente misturadas ao

polímero, com a obtenção de um revestimento híbrido sobre a superfície metálica. Superfícies sem bolhas e com a dureza melhorada foram alcançadas pela adição das nanopartículas. A corrosão atmosférica observada no revestimento sem as partículas foi mais severa do que no revestimento híbrido e a corrosão aumentou com a proporção molar de zircônio. A EIE indicou que o efeito sinérgico na interface orgânico-inorgânico sela a superfície, melhorando as propriedades de barreira do revestimento¹⁸.

Revestimentos PU contendo microcápsulas de poliureia foram obtidos por Gite e colaboradores e avaliado seu potencial anticorrosivo. Primeiramente dendrímeros poliamidoamina de geração zero (PAMAM) foram sintetizados pela reação de etilenodiamina e metacrilato de metila. O produto da primeira etapa foi reagido com difenilmetano diisocianato (MDI) obtendo-se microcápsulas de poliureia (Figura 5)¹⁹.

O revestimento poliuretânico foi preparado pela dispersão das microcápsulas de poliureia em uma solução de poliol acrílico, xileno e isocianato (HMDI) utilizando como catalisador o dibutil dilaurato de estanho. O revestimento foi aplicado em placas de aço e curado a temperatura ambiente por 24h. O espectro de infravermelho mostrou a ocorrência da reação entre o isocianato e os grupos amina das microcápsulas. O teste anticorrosivo do revestimento de PU contendo diferentes porcentagens de microcápsulas foi realizado em solução aquosa de NaCl 5%. Os resultados mostraram que os compósitos forneceram propriedades anticorrosivas satisfatórias com 5% de microcápsulas sob um processo de corrosão acelerado¹⁹.

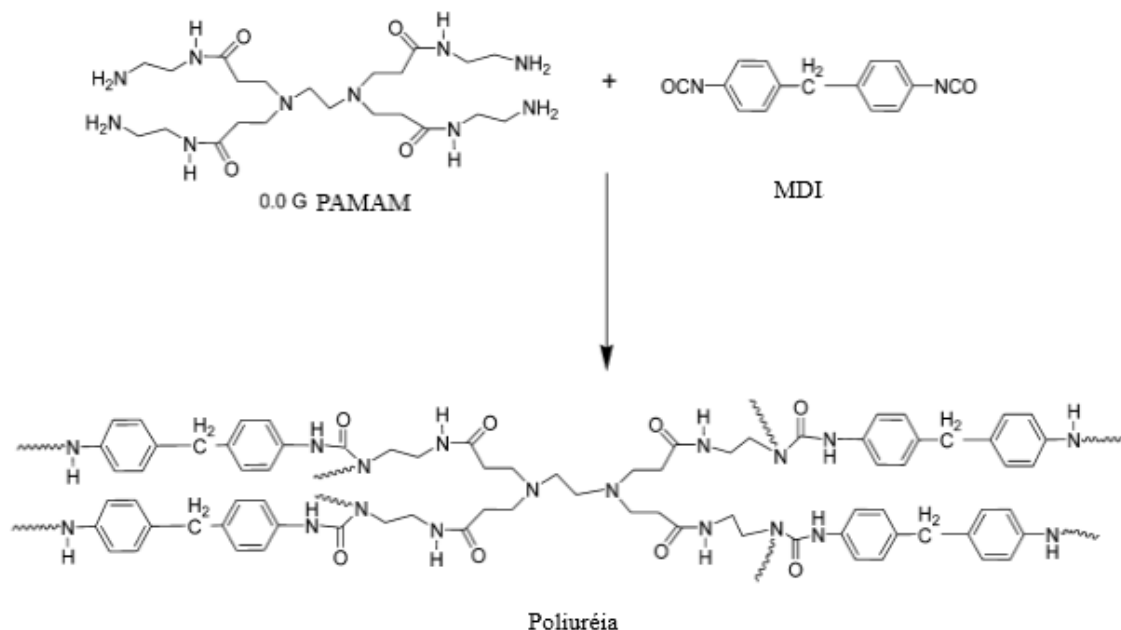


Figura 5. Formação da microcápsula de poliureia¹⁹.

2.2.1 Revestimentos Poliuretânicos de Fonte Renovável

A crescente preocupação com o meio ambiente, a redução na quantidade de utilização dos compostos petroquímicos e de substâncias orgânicas voláteis tóxicas¹⁵, tem promovido a substituição dos mesmos por compostos de fonte renovável. Materiais poliméricos como resinas epóxi, poliéster amida, alquídica, poliuretanas, entre outros, são produzidos a partir de óleos vegetais¹⁴.

Uma pesquisa na plataforma online Science Direct com o termo “renewable source polyurethane coatings” mostra que, nos últimos 10 anos, houve um aumento de cerca de 4 vezes no número de publicações científicas com essa temática, passando de 34 artigos publicados em 2007 para 356 artigos em 2017. Até o mês de maio do presente ano, data na qual a pesquisa foi realizada, já haviam sido publicados mais 189 artigos. A Figura 6 mostra a evolução dessas publicações por ano.

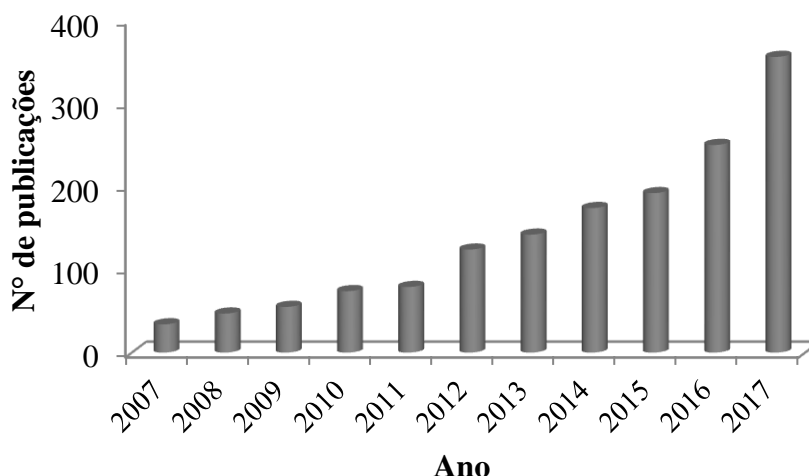


Figura 6. Número de artigos publicados com o termo “renewable source polyurethane coatings” por ano (Fonte: Science Direct).

Revestimentos PU obtidos de polióis poliéster possuem excelente estabilidade térmica, propriedades de adesão e resistência a óleo¹².

Polióis de fonte renovável são obtidos por modificação química de óleos vegetais para posterior utilização na preparação de poliuretanas.

Curtis e colaboradores prepararam resinas PU utilizando polióis vegetais sintetizados a partir de óleos vegetais (refinados e crus). Para a síntese dos polióis foram utilizados os óleos de canola, girassol, camelina, Linola 2090 e Nulin 50 (comerciais).

Primeiramente foi feita a epoxidação dos óleos pela geração in situ de ácido perfórmico, utilizando peróxido de hidrogênio e ácido fórmico. Os óleos vegetais epoxidados foram reagidos com 1,3-propanodiol e ácido sulfúrico concentrado na proporção molar de 1:10, para obtenção dos polióis hidroxilados (Figura 7)²⁰.

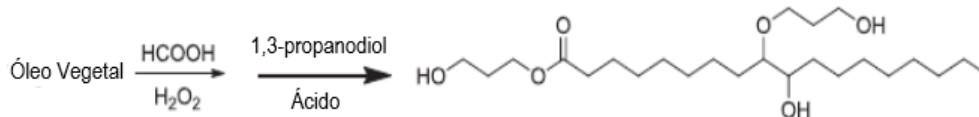


Figura 7. Síntese dos polióis a partir dos óleos vegetais (adaptada da referência 20).

Estes polióis foram usados na preparação de resinas de poliuretano (PU), reagindo-os com diisocianato (MDI polimérico) e outros aditivos. As PU's obtidas apresentaram boas propriedades mecânicas e termomecânicas. A PU preparada com Nulin 50, que continha o maior teor de ácido linolênico, apresentou a temperatura de transição vítrea mais alta, maior ângulo de contato com a água, boa resistência à abrasão e dureza, baixo grau de inchamento no tolueno e formação de redes altamente reticuladas²⁰.

Ahmad e colaboradores sintetizaram resinas poliuretânicas a partir da epoxidação e subsequente hidroxilação do óleo de linhaça “in situ” com diferentes porcentagens em massa de tolueno diisocianato (TDI). A elucidação estrutural foi feita por espectroscopia no infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN). As propriedades físico-mecânicas e a resistência à corrosão das amostras revestidas também foram estudadas. Os ensaios de corrosão consistiram na imersão das amostras revestidas nas seguintes soluções: HCl 5%, H₂SO₄ 2% e NaOH 5% - os dois primeiros durante 10 dias e o último em 4 dias, até deterioração ou amolecimento do revestimento. Os testes de névoa salina (ASTM D 117-94) também foram realizados por um período de 10 dias em uma câmara de ensaio. O revestimento PU contendo 10% de TDI foi o que apresentou o melhor desempenho físico-mecânico e anticorrosivo¹⁴.

Em outro trabalho, Gite e colaboradores²¹ desenvolveram revestimentos PU's anticorrosivos de poliéster-amida partindo de uma fonte renovável, o óleo de nim (do inglês neem oil, proveniente de uma árvore indiana). O revestimento foi obtido em três etapas. Na primeira etapa foi feita a reação do óleo de nim com dietanolamina. O produto desta reação foi reagido com anidrido ftálico, com obtenção da poliéster-amida, que foi reagida com TDI. As reações são apresentadas na Figura 8. A este produto

foram adicionadas microcápsulas de poliureia sintetizadas no trabalho anterior²² em porcentagens de 0 a 5% em peso. No teste de corrosão, a PU com 4% de microcápsulas apresentou o melhor resultado. As propriedades do revestimento PU, como brilho, resistência ao impacto, aderência e flexibilidade, também foram estudadas e consideradas superiores aos revestimentos anticorrosivos industriais²¹.

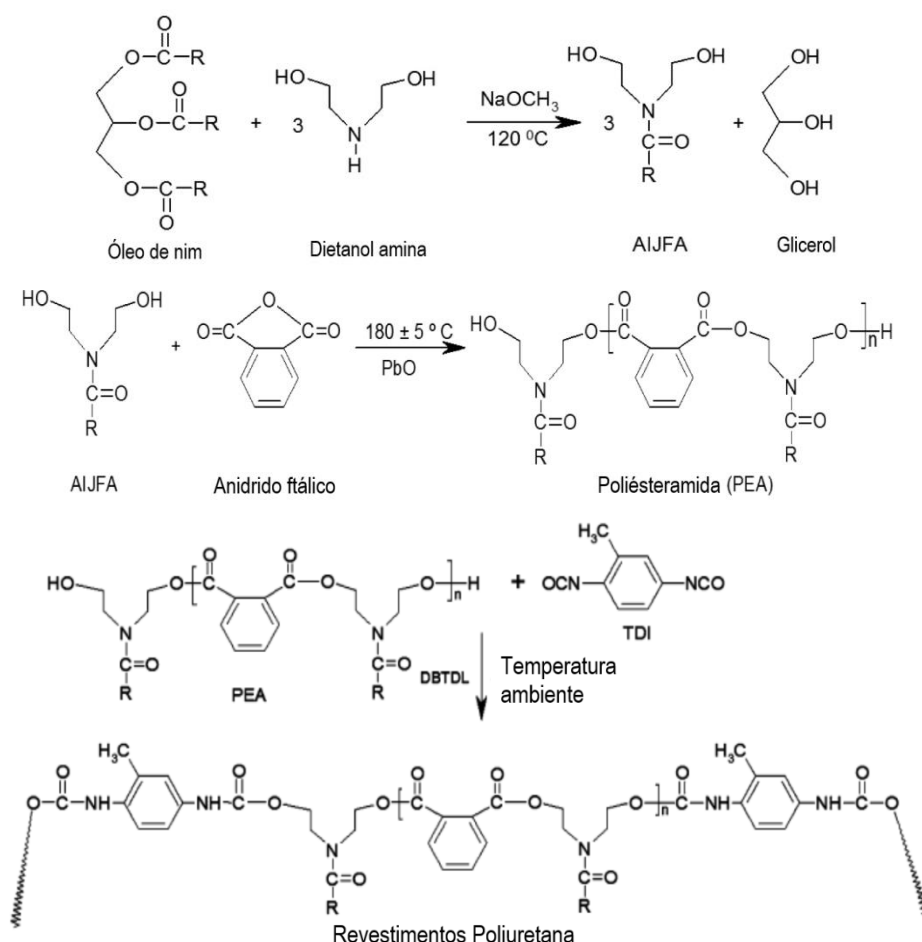


Figura 8. Reações de obtenção dos revestimentos PU (adaptada da referência 21).

Revestimentos contendo fósforo vêm ganhando maior interesse na última década devido ao seu significativo uso em várias aplicações, tais como adesivos dentários, resinas de troca iônica e promotores de adesão, sendo estes os mais comuns. Por serem excelentes promotores de adesão, melhoram os efeitos anticorrosivos²³.

Pébère e colaboradores estudaram a utilização de compostos orgânicos de fósforo na melhoria da proteção contra corrosão de aço carbono com revestimento poliuretânico curado por luz ultravioleta (UV). Dois compostos foram empregados: o fosfato de tridecila (TDP) que possui uma longa cadeia hidrocarbônica e o fosfato de

metacrilóxi-etila (MOP). Estes compostos foram utilizados no tratamento da superfície antes da aplicação do revestimento orgânico ou adicionado diretamente ao revestimento. A resistência à corrosão do aço revestido foi avaliada por EIE. Para o tratamento de superfície, em um tempo de 60 min, a mistura 5% de TDP + 1,5% de MOP levou à melhor proteção. Pela incorporação de compostos de fósforo no revestimento PU, o TDP apresentou maior proteção contra a corrosão²⁴.

2.3 REVESTIMENTOS EPÓXI

As resinas epóxi são definidas como pré-polímeros de baixa massa molar que contém mais de um grupo epóxido²⁵. Estes grupos epóxidos podem ser internos, terminais e estar em estruturas cíclicas (Figura 9)²⁶:

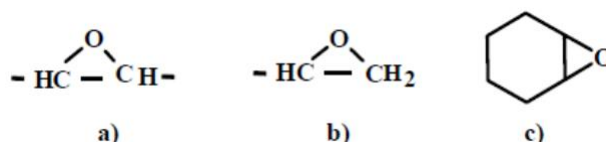


Figura 9. Posição dos grupos epóxi – a) internos, b) terminais e c) estruturas cíclicas²⁶.

O grupo epóxido também é denominado de grupo oxirano ou glicidil, quando o epóxido for um grupo.

As resinas epóxi comerciais possuem estrutura molecular alifática, cicloalifática ou aromática²⁷. A primeira resina epoxídica foi obtida pela reação da epícloridrina e bisfenol A na presença do catalisador hidróxido de sódio, obtendo-se o produto diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (Figura 10)^{27, 28}.

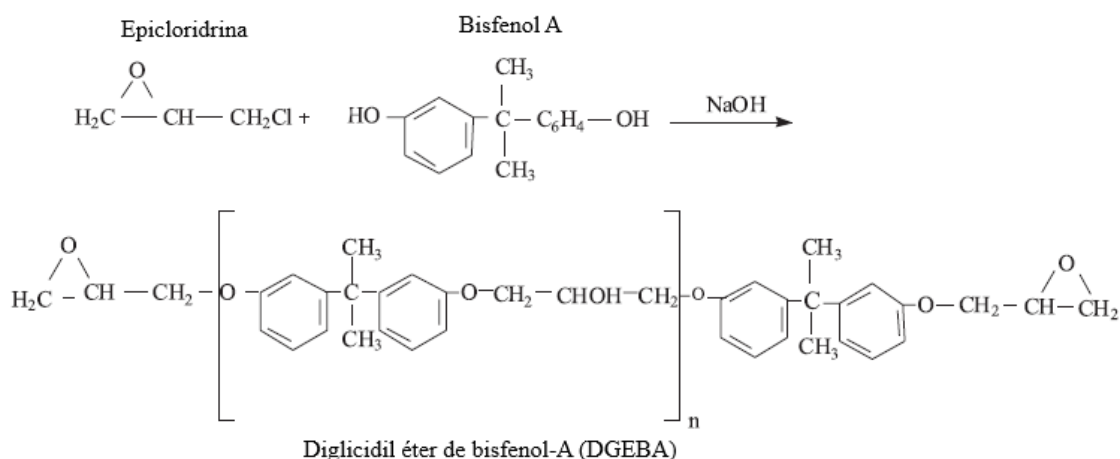


Figura 10. Reação de obtenção do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)²⁸.

Essa reação ocorre a 110 °C por 16 horas com um excesso de epicloridrina, resultando em uma resina com grupos epóxi terminais. Resinas de baixa massa molar são obtidas através do aumento do excesso de epicloridrina, de 10 para 20 mols por mol de bisfenol A. A maioria das resinas epóxi comerciais são obtidas a partir de DGEBA de baixa massa molar e contém muitos grupos funcionais reativos resultando em alta densidade de reticulação, consequentemente alta temperatura de transição vítrea (Tg). As resinas de alta massa molar são normalmente semi sólidas e possuem mais grupos hidroxilas em sua estrutura molecular, fornecendo maior adesão quando curadas com endurecedores (ou agentes de cura)²⁹.

Resinas epóxi multifuncionais como glicidil éter e glicidil amina aromáticas estão disponíveis comercialmente. Além dessas, as resinas do tipo Novolac também são éteres glicídicos aromáticos bastante conhecidos. São produzidas pela reação de um fenol ou cresol com formaldeído gerando um polifenol que, por sua vez, reage com a epicloridrina. Essas resinas Novolac apresentam altos valores de Tg, funcionalidade e viscosidade. São líquidos viscosos quando derivados dos fenóis e sólidos, como no caso dos cresóis²⁷.

Epóxis de fonte petroquímica estão sendo substituídos com sucesso por materiais biorenováveis desenvolvidos a partir de açúcares, óleos vegetais, ligninas, furanos, entre outros²⁹.

Óleos vegetais como óleo de mamona, óleo de algodão, óleo de cânhamo, óleo de linhaça, óleo de mostarda, óleo de palma, óleo de canola e óleo de soja são amplamente utilizados como matéria prima na síntese de vários bioprodutos. Eles são constituídos por diferentes triacilgliceróis, isto é, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Um exemplo desses triglicerídeos é mostrado na Figura 11²⁹.

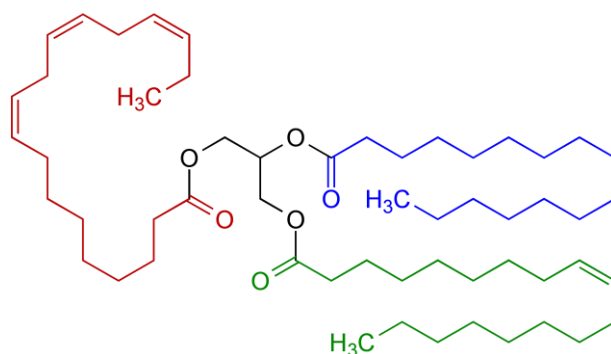


Figura 11. Exemplo da estrutura química de um triglicerídeo de origem vegetal³⁰.

Os triglicerídeos contêm insaturações que podem ser modificadas quimicamente, através da hidrogenação, transesterificação, epoxidação e alquilação dos grupos olefínicos, entre outras reações. A epoxidação recebe atenção especial, pois possibilita uma ampla variedade de reações que podem ser realizadas em condições moderadas devido à alta reatividade do anel oxirano^{26, 29}.

Park e colaboradores sintetizaram pré-polímeros epóxi de óleos vegetais. Os óleos de mamona, soja e linhaça foram reagidos com ácido acético glacial, em tolueno. A mistura foi colocada sob agitação, sistema de refluxo e quando a temperatura de 55 °C foi atingida, peróxido de hidrogênio foi adicionado ao meio reacional e a reação foi mantida por 7h. O maior rendimento obtido foi da reação de epoxidação do óleo de linhaça, de 89%^{29, 31}.

As resinas epóxi são convertidas em polímeros termorrígidos pelo processo de cura através da ação de endurecedores (agentes de cura, por exemplo: aminas alifáticas e aromáticas, anidridos ou polissulfetos) com funcionalidade maior ou igual a 2. A cura pode ser realizada tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas, dependendo dos produtos iniciais utilizados no processo ou das propriedades desejadas do produto final³².

No mecanismo de polimerização epóxi-anidrido na presença de uma amina terciária como catalisador, a reação é iniciada pelo ataque da amina terciária ao carbono menos impedido do anel epóxido formando um íon alcóxido (reação 1) que reage com o anidrido, formando um íon carboxilato (reação 2). Na reação 3, esse ânion reage com o epóxido e assim prossegue a polimerização. Tanto o epóxido como o anidrido estão presentes em todas as etapas da reação, em parte como constituintes do alcóxido e em parte como carboxilato, em que o primeiro pode reagir apenas com anidrido e o último apenas com o epóxido (Figura 12)³³.

As resinas ou tintas epoxídicas de dois ou mais componentes apresentam excelentes propriedades mecânicas, como dureza, resistência à abrasão e ao impacto e boas propriedades de aderência e de resistência química^{9, 34}. A alta estabilidade química é atribuída à presença de ligações estáveis carbono-carbono e ligação éster na estrutura da molécula⁵.

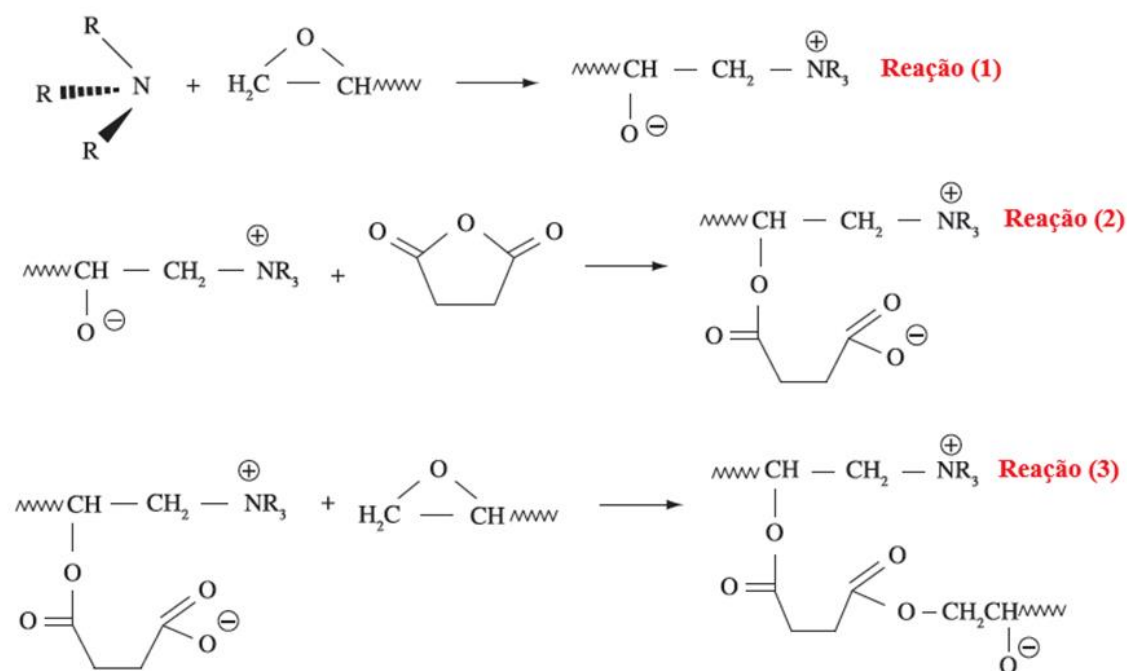


Figura 12. Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi/anidrido/amina terciária³³.

Os revestimentos epóxi oferecem uma ampla variedade de benefícios e geralmente são eficazes quando usados como sistemas de proteção contra corrosão. Essa proteção ocorre pela formação de uma barreira física sobre o metal e pode ser melhorada pela incorporação de inibidores de corrosão aumentando sua resistência ao ataque de espécies agressivas⁸.

A absorção de umidade das resinas epóxi tradicionais leva à difusão da água absorvida para a interface epóxi-aço, iniciando a corrosão do substrato metálico e a perda de aderência. Além dos tratamentos de superfície convencionais, muitos grupos de pesquisa têm desenvolvido revestimentos anticorrosivos avançados, aumentando a adesão na interface do revestimento-metal, por exemplo, pela introdução de agentes de acoplamento silano ou preparando ligantes híbridos epóxi-silano na formulação das resinas epóxi. Além da melhora da adesão do revestimento, o decréscimo da permeabilidade das espécies agressivas (O_2 e H^+), no epóxi também mostrou melhora nas propriedades de proteção contra corrosão³⁴.

Os revestimentos de epóxi quando agem combinados com inibidores de corrosão podem resistir mais ao ataque de espécies agressivas. Quando nanopartículas são incorporadas em resinas epóxi, a taxa de corrosão é significativamente reduzida. Shi et al.³⁵ investigaram os efeitos da corrosão do aço ao integrar nanopartículas de Zn, SiO_2 , Fe_2O_3 e argila no revestimento epóxi. Após um teste de imersão de 28 dias em solução

de 0,3% e 3% de NaCl, o revestimento epóxi com argila e Fe_2O_3 foi considerado o mais efetivo na proteção contra corrosão^{8, 35}.

2.3.1 Revestimentos Epóxi de Fonte Renovável

Embora as resinas epóxi tenham boas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas, são normalmente frágeis e apresentam baixa resistência à propagação de trincas e fraturas em consequência de sua alta densidade de ligações cruzadas³⁶. Esses defeitos localizados no revestimento podem levar à perda nas propriedades mecânicas e permitir a entrada de água, oxigênio e espécies agressivas até o substrato metálico, resultando em corrosão localizada. A presença de poros no revestimento também permite a entrada de eletrólitos para a interface metal-epóxi, iniciando o processo de corrosão do metal e delaminação do resvestimento³⁵.

As propriedades mecânicas podem ser significativamente melhoradas com a utilização de óleos vegetais como óleo de soja ou óleo de linhaça em sua formulação³³.

Nova pesquisa foi realizada na plataforma online Science Direct para o termo “renewable source epoxy coatings”. Foi observada uma tendência semelhante aos revestimentos PU, em relação ao aumento no número de publicações nos últimos 10 anos. No ano de 2007 foram publicados 32 artigos e em 2017, esse valor aumentou para 351. Em 2018, até o mês de maio, já foram publicados mais 229 artigos, demonstrando o aumento de interesse e importância da pesquisa em materiais de fonte renovável (Figura 13).

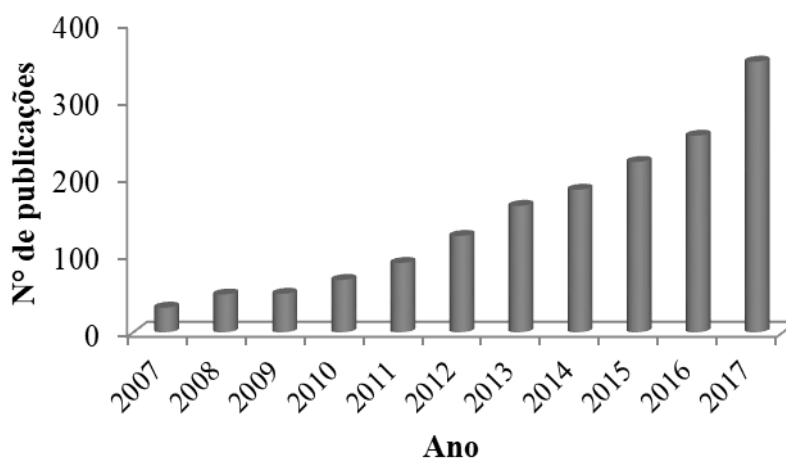


Figura 13. Número de artigos publicados com o termo “renewable source epoxy coatings” por ano (Fonte: Science Direct).

Costa e colaboradores utilizaram a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para investigar a cinética da reação de cura de resinas epóxi produzidas a partir da reação do óleo de soja epoxidado (OSE), com os anidridos dodecenilsuccínico (DDS), maleico (AM), ftálico (AF), succínico (SUC) e hexahidroftálico (CH), atuando como agentes de cura, e na presença de amins terciárias como a trietilamina (TEA), a N,N'-dimetilnilina (ARO) e a 1,4- diazobiciclo[2,2,2]octano (DABCO), como catalisadores. A taxa de aquecimento, a natureza química e a estrutura do anidrido e das amins influenciaram a reação de cura. Os anidridos mais reativos foram o ftálico e maleico, pois apresentaram os menores valores de energias de ativação. No estudo da influência do catalisador, a amina cicloalifática (DABCO) foi a mais reativa com o menor valor de energia de ativação ($E_a = 51 \text{ kJ mol}^{-1}$)³³.

El-Fattah e colaboradores utilizaram a quitosana, que é um polímero de fonte renovável (extraída da casca de camarão), como carga orgânica (2 a 20%) em revestimentos epóxi. Os compósitos epóxi-quitosana foram avaliados em relação à resistência à corrosão pelo teste de névoa salina, atividade microbiana, análise dinâmico-mecânica (DMA) e resistência química e mecânica. Os revestimentos epóxi-quitosana apresentaram taxas de corrosão uniformes e inferiores às do revestimento epóxi puro (sem quitosana). A presença de quitosana melhorou as características viscoelásticas do revestimento epóxi e a estabilidade térmica, ou seja, a Tg aumentou de 51 °C (2% de quitosana) para 70 °C (15% de quitosana). A resistência mecânica e química também melhorou com o aumento da carga de quitosana até 15%³⁶.

Resinas epóxi contendo fósforo também estão sendo pesquisadas, pois estes são excelentes promotores de adesão, melhorando a resistência à corrosão e a propriedade de barreira dos revestimentos^{23, 37}.

Duraisamy e colaboradores obtiveram resinas híbridas epóxi como *primer* pigmentadas com fosfato de zinco e curadas com poliamida (EPZ). O material híbrido foi aplicado ao substrato de aço e o comportamento de resistência à corrosão foi estudado por espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaCl a 5%. O efeito de passivação devido ao pigmento anticorrosivo diminuiu a porosidade no estágio inicial de exposição, mas durante uma exposição mais longa a porosidade aumentou e o eletrólito atravessou o revestimento, causando sua deterioração. Entretanto, os resultados indicaram que o revestimento EPZ teve boa resistência à corrosão¹⁵.

Revestimentos de nanocompósitos epóxi contendo nano placas de fosfato de α-zircônio (ZrP) foram preparadas por Li e colaboradores²¹ e aplicadas em substrato de

alumínio pelo método de revestimento em spray. Os experimentos de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que os substratos de alumínio revestidos com o epóxi/ZrP possuem maior resistência à corrosão quando comparados com os revestimentos contendo somente o epóxi. Estes nanocompósitos são compatíveis com solventes orgânicos e aquosos e são adequados para aplicação em grande escala¹⁷.

Revestimentos poliméricos podem ter a adesão e a resistência à corrosão melhorada por agentes fosfatizantes ou pela fosfatização da superfície do aço. Entretanto, os efeitos tóxicos dos agentes fosfatizantes no meio ambiente limitam sua aplicação em revestimentos. Alternativamente, monômeros hidroxifosfato orgânicos podem ser empregados como cargas em revestimentos poliméricos³⁷.

Ding e colaboradores sintetizaram um monômero epóxi hidroxifosfato (PGHEP) em duas etapas. Na primeira (a), foi obtida uma resina epóxi à base de floroglucinol (PGEP) pela reação de floroglucinol, epicloridrina e catalisador brometo de tetra-n-butilamônio (TBAB). Após 2 horas de reação, hidróxido de sódio (NaOH) e água destilada foram adicionados ao meio reacional. O PGEP obtido foi reagido com ácido fosfórico (H_3PO_4) e acetona na reação de abertura do anel epóxido na segunda etapa (b). A rota sintética é mostrada na Figura 14.

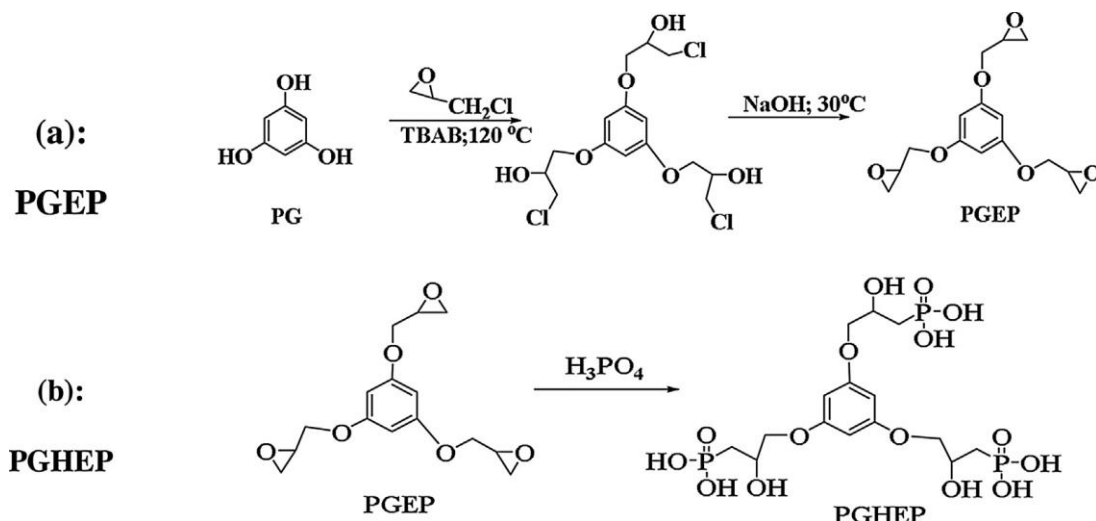


Figura 14. Rota sintética do monômero epóxi hidroxifosfato (PGHEP)³⁷.

Revestimentos epóxi/grafeno foram preparados com diferentes proporções mássicas de PGHEP (0,5 a 1%). A resistência à corrosão dos revestimentos foi investigada por EIE, polarização potenciodinâmica e teste de névoa salina³⁷.

Os revestimentos PGHEP funcionalizados com grafeno apresentaram maior resistência à corrosão, maior ângulo de contato, menor absorção de água em comparação com a resina epóxi pura, de acordo com os resultados de EIE e do teste de névoa salina. O desempenho superior na proteção anticorrosiva do revestimento epóxi/grafeno foi atribuído à formação de um filme passivo devido à dispersão uniforme do PGHEP funcionalizado com grafeno, que atua como uma barreira física na superfície do aço³⁷.

Jiao e colaboradores preparam resinas epóxi utilizando como agentes de cura ésteres de fosfato pela síntese de pentóxido de fósforo (P_2O_5) e ácido fosfórico e diferentes tipos de álcoois na preparação de compósitos epóxi retardantes de chama. Os compósitos epóxi foram preparados com resina epóxi E-44 e ésteres fosfato (Figura 15). Os resultados indicaram que os ésteres fosfato diminuíram significativamente as taxas de liberação de calor e de produção de fumaça. As amostras curadas por éster fosfato de butila com P_2O_5 , ácido fosfórico e butanol apresentaram o melhor desempenho como retardante de chama entre todas as amostras. Foi concluído que boas propriedades retardantes de chama dos compósitos epóxi estão relacionadas com a formação de uma camada protetora de carvão rica em fósforo³⁸. Nenhum estudo das propriedades anticorrosivas destes materiais foi realizado.

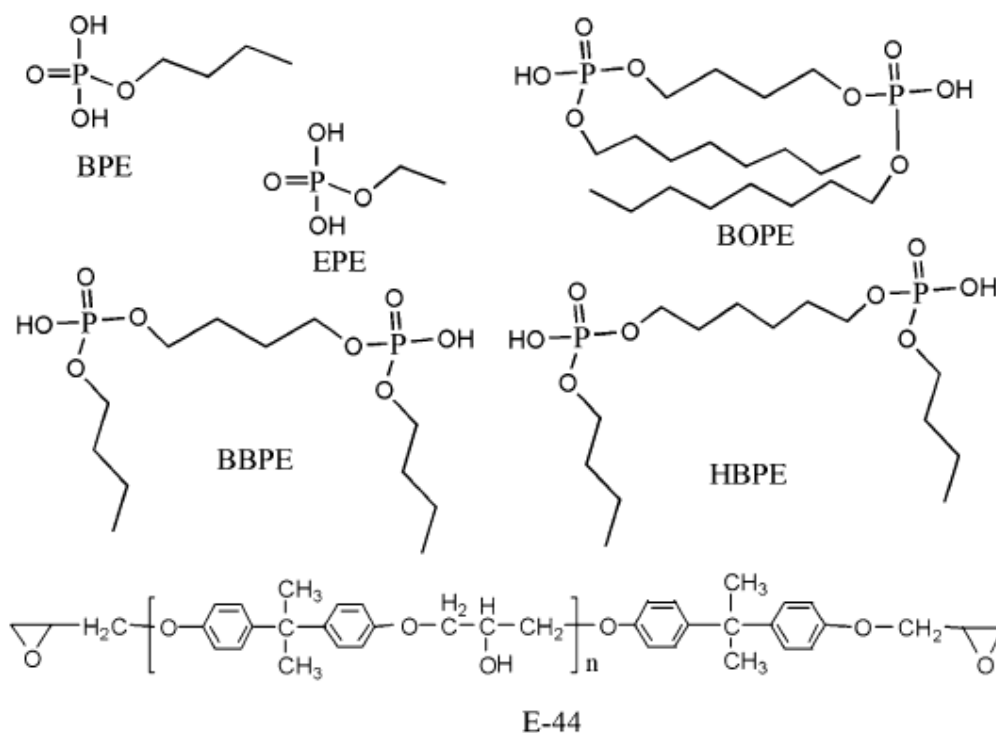


Figura 15. Estrutura dos ésteres fosfato e resina epóxi E-44³⁸.

Durante a última década, vários polímeros e fosfonatos têm sido utilizados em diferentes composições de inibidores em ensaios com soluções aquosas e ácidas. Eles formam complexos estáveis e algumas vezes também agem como surfactantes. Gupta e colaboradores estudaram o mecanismo de corrosão do aço e o efeito do ácido nitrilo trimetileno fosfônico (NTMP) como inibidor de corrosão em meio de ácido clorídrico a 10%, através da determinação da taxa de corrosão em intervalos curtos de tempo. Os resultados mostraram a eficiência na inibição da corrosão de 93% após 24h³⁹.

O crescente aumento no número de publicações indica o interesse no desenvolvimento de novos materiais para revestimentos anticorrosivos produzidos a partir de fontes renováveis ambientalmente corretas.

Revestimentos anticorrosivos à base de polióis vegetais fosforados foram obtidos neste trabalho. Primeiramente foram sintetizados poliepóxidos e polióis vegetais contendo fósforo por reação de abertura de anel dos óleos de soja e linhaça epoxidados com trifenilfosfita e ácido fosfórico. Estes polióis vegetais fosforados foram utilizados na preparação de resinas epoxídicas e PU e avaliados quanto ao seu potencial como revestimentos anticorrosivos por espectroscopia de impedância eletroquímica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASM International; *The Effects and Economic Impact of Corrosion*, disponível em www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06691G_Chapter_1.pdf (acesso em 26/04/2018).
2. Engineering360 News Desk; *Annual Global Cost of Corrosion: \$2.5 Trillion*, disponível em insights.globalspec.com/article/2340/annual-global-cost-of-corrosion-2-5-trillion (acesso em 26/04/2018).
3. Portal Fator Brasil; *Brasil perde 4% do PIB com corrosão, diz estudo*, disponível em www.revistafatorbrasil.com.br/ver_noticia.php?not=334281 (acesso em 26/04/2018).
4. Pannoni, F.D.; *Princípios da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio*, disponível em www.gerdau.com/br/pt/productservices/products/Document%20Gallery/manual-protecao-de-estruturas.pdf (acesso em 26/04/2018).
5. Sorensen, P.A.; Kiil S.; Dam-Johansen K.; Weinell C.E.; Anticorrosive coatings: a review. *J. Coat. Technol. Res.* **2009**, 6 (2), 135–176.

6. Vergés, G.R.; Estudo do Desempenho de Sistemas de Pintura para Materiais das Redes de Distribuição de Energia Elétrica Situadas em Regiões Litorâneas, UFPR, **2005**.
7. Gentil, V.; *Corrosão*; LTC: Rio de Janeiro, **1996**, p.1.
8. Qian, Y.; Li Y.; Jungwirth, S.; Seely, N.; Fang, Y.; Shi, X.; The Application of Anti-Corrosion Coating for Preserving the Value of Equipment Asset in Chloride-Laden Environments: A Review. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, 10, 10756 – 10780.
9. Gupta, P.; Bajpai, M.; Development of Siliconized Epoxy Resins and Their Application as Anticorrosive Coatings. *Adv. Chem. Eng. Sci.* **2011**, 1, 133 - 139.
10. Li, X.; Zhang, D.; Qian, H.; Wang, L.; Comparison of barrier properties for a superhydrophobic epoxy coating under different simulated corrosion environments. *Corros. Sci.* **2016**, 103, 230-241.
11. Nazeer, A. A.; Madkour, M.; Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. *J. Mol. Liq.* **2018**, 253, 11-22.
12. Chattopadhyay, D.K.; Raju, K.V.S.N.; Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 352–418.
13. Harun, W. S. W.; Asri, R. I. M.; Alias, J.; Zulkifli, F. H.; Kadirgama, K.; Ghani, S. A. C.; Shariffuddin, J. H. M.; A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. *Ceram. Int.* **2018**, 44, 1250-1268.
14. Ahmad, S.; Ashraf, S. M.; Sharmin, E.; Zafar, F.; Hasnat, A.; Studies on Ambient cured Polyurethane Modified Epoxy Coatings Synthetized from a Sustainable Resource. *Prog. Crystal Growth Charac. Mater.* **2002**, 45, 83-88.
15. Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C.; Poliuretanos como Materiais de Revestimento de Superfície. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1999**, 41-48.
16. Sharmin, E.; Zafar, F.; In *Polyurethane*, Intech; **2012**, p. 3.
17. González-García, Y.; González, S.; Souto, R.M.; Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection. *Corros. Sci.* **2007**, 49, 3514–3526.
18. Angel-López, D. Del; Domínguez-Crespo, M. A.; Torres-Huerta, A. M.; Flores-Vela, A.; Andraca-Adame, J.; Dorantes-Rosales, H.; Analysis of degradation process during the incorporation of ZrO₂:SiO₂ ceramic nanostructures into polyurethane coatings for the corrosion protection of carbon steel. *J Mater Sci* **2013**, 48, 1067–1084.
19. Tatiya, P. D.; Hedao, R. K.; Mahulikar, P. P.; Gite, V. V.; Novel Polyurea Microcapsules Using Dendritic Functional Monomer: Synthesis, Characterization, and

Its Use in Self-healing and Anticorrosive Polyurethane Coatings. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 1562–1570.

20. Curtis, J. M.; Kong, X.; Liu, G.; Qi, H.; Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols. *Prog Org Coat* **2013**, 76, 1151–1160.

21. Chaudhari, A. B.; Tatiya, P. D.; Hedao, R. K.; Kulkarni, R. D.; Gite, V. V.; Polyurethane Prepared from Neem Oil Polyesteramides for Self-Healing Anticorrosive Coatings. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 10189–10197.

22. Chaudhari, A. B.; Anand, A.; Rajput, S. D.; Kulkarni, R. D.; Gite, V. V.; Synthesis, Characterization and Application of Azadirachta indica juss (Neem Oil) Fatty Amides (AIJFA) Based Polyurethanes Coatings: A Renewable Novel Approach. *Prog. Org. Coat.* 2013, 76, 1779 – 1785.

23. Pébère, N.; Millet, F.; Auvergne, R.; Caillol, S.; David, G.; Manseri, A.; Improvement of corrosion protection of steel by incorporation of a new phosphonated fatty acid in a phosphorus-containing polymer coating obtained by UV curing. *Prog Org Coat* **2014**, 77, 285–291.

24. Truc, T. A.; Pébère, N.; Hang, T. T. X.; Hervaud, Y.; Boutevin, B.; Evaluation of corrosion performance of a UV-cured polyurethane coating in the presence of organic phosphorous compounds. *Prog Org Coat* **2004**, 49, 130–136.

25. Fan-Long, J.; Li, X.; Soo-Jin, P.; Synthesis and application of epoxy resins: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 29, 1–11.

26. Costa, A. P. O.; Estudo do Comportamento Cinético e Mecânico-Dinâmico de Resinas Epóxi a Base de Óleo de Soja Epoxidado. UFRGS, **2001**.

27. Moura, J. H. L.; Revestimentos Poliméricos Aminados de Origem Vegetal Aplicados como Proteção Anticorrosiva. UFRGS, **2017**.

28. Cavalheiro, E. T. G.; Calixto, C. M. F.; Cervini, P.; Eletrodo compósito à base de grafite-araldite[®]: aplicações didáticas. *Quím. Nova.* **2008**, 31(8), 2194-2198.

29. Paluvai, N. R.; Mohanty, S.; Nayak, S. K.; Synthesis and Modifications of Epoxy Resins na Their Composites: A Review. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2014**, 53, 1723–1758.

30. *Fat* disponível em <https://en.wikipedia.org/wiki/Fat> (acesso em 10/05/2018).

31. Park, S.; Jin, F.; Lee, J.; Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 724-727.

32. Almeida, C.N. de; Propriedades Mecânicas e Térmicas do Sistema Epóxi DGEBA/Etilenodiamina Modificado com Nanopartículas de Silsesquioxano Substituídas com Grupos Ésteres, UEP Júlio de Mesquita Filho, **2005**.
33. Costa, A.P.O.; Gerbase, A.E.; Petzhold, C.L.; Investigação da Cinética de Cura por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) de Resinas Epóxi Preparadas a partir de Óleo de Soja Epoxidado com Diferentes Anidridos e Aminas Terciárias. *Polímeros*, **2011**, 21(2), 146-150.
34. Yeh, J.; Huang, H.; Chen, C.; Su, W.; Yu, Y.; Siloxane-modified epoxy resin-clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 200, 2753-2763.
35. Shi, X.; Nguyen, T.A.; Suo, Z.; Liu Y.; Avci, R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. *Surf. Coat. Tech.* **2009**, 204, 237 – 245.
36. El-Fattah, A.; El Saeed, A. M.; Azzam, A. M.; Abdul-Raheim, A. M.; Hefni, H. H. H.; Improvement of corrosion resistance, antimicrobial activity, mechanical and chemical properties of epoxy coating by loading chitosan as a natural renewable resource. *Prog. Org. Coat.* **2016**, 101, 288–296.
37. Ding, J.; Rahman, O.; Peng, W.; Dou, H.; Yu, H.; A novel hydroxyl epoxy phosphate monomer enhancing the anticorrosive performance of waterborne Graphene/Epoxy coatings. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 427, 981-991.
38. Jiao C.; Dong J.; Zhang C.; Zhuo J.; Chen X.; Synthesis and properties of a phosphate ester as curing agent in an epoxy resin system. *Iran Polym J.* **2014**, 23, 591 – 598.
39. Gupta, M.; Mishra, J.; Pitre, K.S.; Corrosion and Inhibition Effects of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solutions Containing Organophosphonic Acid. *Int. J. Corr.* **2013**, 1 – 5. Article ID 582982.